Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Н. АНТИПИН и А. Н. ХУДЯКОВ

ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В КРИОЛИТ-ГЛИНОЗЕМНЫХ РАСПЛАВАХ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 23 VII 1954)

Электролиз криолит-глиноземных расплавов сопровождается выделением на аноде кислорода. Углеродистый материал, из которого обычно изготовлен анод, в процессе электролиза окисляется по CO и CO_2 разряжающимися на его поверхности кислородсодержащими ионами. Работы Дроссбаха ([1]) показали, что величина отношения между этими двумя газами зависит от плотности тока; чем последняя больше, тем больше в газах содержится CO_2. Более поздние исследователи ([2,3]) и др.) также изучали состав анодных газов в промышленных и лабораторных условиях и единодушно пришли к выводу, что первичным газом, образующимся на аноде при плотностях тока в пределах 0,5—1,0 а/см², является двуокись углерода. Однако эти исследования не носили достаточно систематического характера и совсем не проводились при низких плотностях тока.

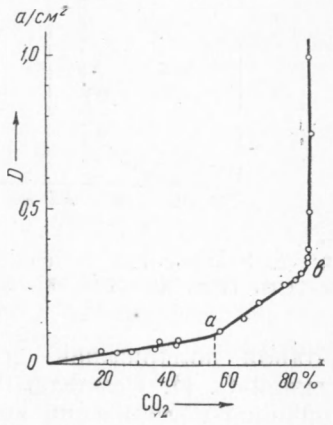


Рис. 1. Изменение состава анодного газа с плотностью тока

Процесс анодного окисления углерода сопровождается значительной поляризацией, причем, как полагают ([4]), анодный потенциал с увеличением плотности тока изменяется по экспоненциальной кривой. Очевидно, что между величиной поляризации и составом анодного газа имеется непосредственная связь. Эта связь из-за недостатка экспериментального материала до сих пор достаточно ясно не установлена.

В настоящей работе было проведено подробное изучение зависимости состава анодных газов и величины поляризации от плотности тока. Отбор проб газа производился при помощи трубки из нержавеющей стали, внутри которой помещался графитовый анод. Токоподводом к нему служила нихромовая проволока, изолированная от стальной трубки фарфоровым чехлом. Необходимая плотность тока достигалась как при помощи изменения силы тока, так и изменением длины анода. Во всех случаях выступающая из электролита часть анода была постоянной (2 мм). Состав газа определялся анализатором системы Орса — Лунге.

Электролизер представлял собой графитовый блок с 4 ячейками, соединенными между собой каналами. В самую большую из них помещалось анодное устройство. Для уменьшения обратного взаимодействия электродных продуктов катодное и анодное пространства

соединялись через промежуточный резервуар. В четвертую ячейку помещался угольный электрод сравнения. Измерения анодного потенциала проводились при помощи высокоомного вольтметра с последующим вычитанием величины IR. Опыты велись при температуре 790° с электролитом, содержащим 42% NaF, 55% AlF_3 и 3% Al_2O_3.

Результаты исследования состава анодных газов приведены на рис. 1. Как видно из рисунка, состав газа с плотностью тока меняется в очень широких пределах: от 92% CO* при $I = 0$ до 85% (или даже 98% ([2,3])) CO_2 при $I > 0{,}3$ а/см². Изменение состава газа при этом протекает немонотонно. На кривой имеются 2 перегиба: первый при плотности тока около 0,1 а/см² (55% CO_2) и второй при 0,3 а/см² (85% CO_2).

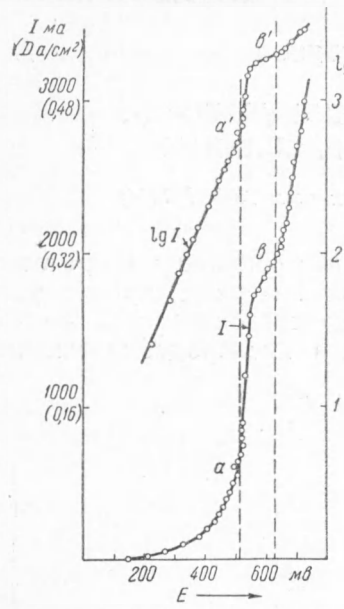


Рис. 2. Зависимость потенциала анода от силы (плотности) тока

Перегибы, соответствующие тем же плотностям тока, можно видеть и на кривой плотность тока — потенциал на рис. 2. Первый перегиб на этой кривой находится при плотности тока около 0,1 а/см² и особенно хорошо заметен в координатах $\lg I - E$ (точки a и a', рис. 2). Второй перегиб ($D = 0{,}3$ а/см²) легко обнаруживается и в обычных координатах $D - E$ (точки b и b'). На рисунке наглядно видно, что кривая $D - E$ подчиняется простому экспоненциальному закону не на всем своем протяжении, как это утверждали некоторые авторы ([4]), а только до плотности тока 0,1 а/см², после чего закон изменения становится более сложным.

Полученные результаты можно объяснить, если исходить из теории анодной поляризации в криолит-глиноземных расплавах, предложенной С. И. Рempелем и Л. П. Ходаком ([5]). По их мнению, основной причиной поляризации является замедленность процесса разложения промежуточных углерод-кислородных комплексов, образовавшихся в результате разряда на аноде анионов, содержащих кислород. Авторы полагают, что экспоненциальная зависимость поляризации от плотности тока может свидетельствовать о связи ее с таким же характером распределения активных мест на угольной поверхности.

Исходя из этого, можно считать, что на первом участке кривой с четко выраженной экспоненциальной зависимостью (рис. 2) разряд кислородсодержащих ионов сопровождается, преимущественно образованием поверхностных соединений. Перегиб в точке a свидетельствует о качественном изменении процесса, сущность которого можно понять, приняв во внимание следующие соображения.

Известно, что в процессе обычного (не электролитического) окисления ($T < 1300°$) кислород не только взаимодействует с углеродом на поверхности угля, но и растворяется в его объеме. Такого рода горение характеризуется отношением $CO : CO_2$ в газовой фазе, близким к единице ([6]). Состав газа ($CO : CO_2 = {}^{45}/_{55} = 0{,}83 \cong 1{,}0$), отвечающий точке a (рис. 1 и 2), позволяет предположить, что разряд кислородсодержащих ионов, начиная с этого момента, протекает не только на активных углах углеродного кольца, но и в межбазисных плоскостях, вследствие чего происходит образование равномолярной газовой смеси

* В соответствии с равновесием реакции $CO_2 + C \rightleftarrows 2CO$ при 790° ([6]).

CO и CO_2 в соответствии с механизмом, описанным О. А. Есиным П. В. Гельдом ([6]).

Подтверждением подобных рассуждений может также служить тот факт, что, при сбрасывании тока плотностью более 0,1 а/см² потенциал анода довольно быстро падает до значений, соответствующих первому перегибу, после чего медленно уменьшается. Это может быть отнесено за счет постепенного удаления неравновесного кислорода, растворенного в объеме анода.

Появление последнего перегиба ($D = 0{,}3$ а/см², точка *b*), отвечающего постоянному составу газов, можно связать с разрядом кислородных ионов на участках, уже занятых сорбированным ранее кислородом

$$C(O_{адс}) + O^{2-} - 2e = CO_2 *. \qquad (1)$$

В результате такого процесса сразу образуется CO_2, содержание которого в газовой фазе при этом в отдельных случаях близко к 100% ([2,3]).

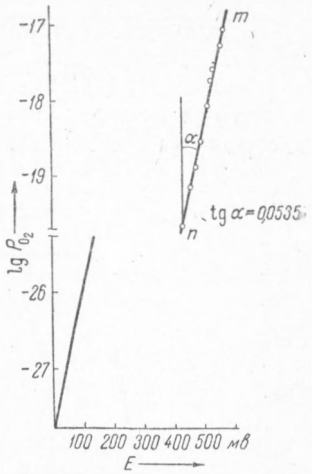


Рис. 3. Зависимость потенциала от логарифма парциального давления кислорода. $\operatorname{tg}\alpha = 0{,}0535$

Так как звеном, лимитирующим весь процесс окисления углерода в целом, является замедленный распад углерод-кислородных комплексов, то все остальные стадии этого процесса должны быть более или менее близки к равновесию. В частности, это можно сказать и о реакции

$$2CO + O_2 \rightleftarrows 2CO_2, \qquad (2)$$

имеющей место в газовой фазе, окружающей электрод и протекающей достаточно быстро. Повышение плотности тока, увеличивая бруттоконцентрацию кислорода на угольном аноде, приводит к изменению отношения $CO : CO_2$ и, следовательно, к новому, присущему данной плотности тока, равновесию по реакции (2). Эти соображения дают возможность подсчитать величину поляризации при любой плотности тока по величине парциального давления кислорода. Последнее и было сделано Дроссбахом ([1]) для некоторых отношений CO и CO_2. Однако правильность такого расчета была недостаточно обоснована экспериментально. Результаты, полученные в настоящей работе, позволяют внести некоторую ясность в этот вопрос.

На рис. 3 дана зависимость $\lg P_{O_2} - E$, полученная на основании экспериментальных данных (рис. 1) при помощи пересчета отношения $CO : CO_2$ на парциальное давление кислорода, исходя из условий равновесия реакции (2)

$$K_p = \frac{P^2_{CO_2}}{P^2_{CO} P_{O_2}} **. \qquad (3)$$

Как видно из рис. 3, между полученными значениями $\lg P_{O_2}$ и величиной потенциала имеется линейная зависимость, свидетельствую-

---

* Аналогично процессу разряда ионов H^+ на поверхности электрода, занятой атомами водорода: $H_{адс} + H^+ + e \rightarrow H_2$ ([7]).

** Константа равновесия для температуры опыта 790° была найдена по формуле

$$\lg K_p = \frac{29574}{T} - 1{,}75 \lg T - 4{,}2 \ ([6]).$$

ящая о применимости к данному случаю формулы газового кислородного электрода

$$E = 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg\frac{P^0_{O_2}}{P_{O_2}}. \qquad (4)$$

Последнее подтверждается не только линейной зависимостью между $\lg P_{O_2}$ и E, но и совпадением экспериментальной величины углового коэффициента (0,0535) с его теоретическим значением $2{,}3 \cdot RT/nF = 0{,}0531$.

Исходя из уравнения (3) и выражения для потенциала газового электрода (4), можно получить формулу для определения величины поляризации по отношению в газе CO и CO_2. Она будет иметь вид

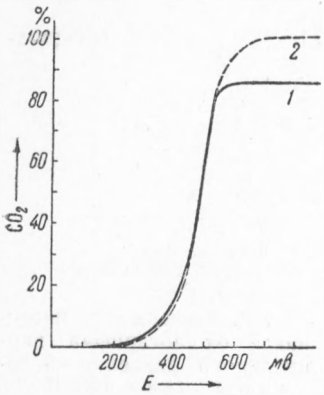


Рис. 4. Изменение потенциала анода в зависимости от состава газа. *1* — экспериментальная кривая, *2* — кривая по формуле (7)

$$E = E_0 - 2{,}3\frac{2RT}{nF}\lg\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}, \qquad (5)$$

где

$$E_0 = 2{,}3\frac{RT}{nF}\lg K_p \cdot P^0_{O_2}. \qquad (6)$$

Для данных условий эту формулу можно конкретизировать следующим образом. Экстраполируя прямую mn (рис. 3) на $E = 0$, получаем величину $\lg P^0_{O_2} = -27{,}7$, соответствующую парциальному давлению кислорода на электроде сравнения при I и E равными нулю. Подставляя значения $P^0_{O_2}$ и K_p в формулу, имеем:

$$E = -0{,}5 - 0{,}106\lg\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}. \qquad (7)$$

Сравнение формулы (7) с опытными данными приведено на рис. 4. На этом рисунке линией *1* показана зависимость состав газа — потенциал электрода, полученная на основании сопоставления двух экспериментальных кривых состав газа — плотность тока (рис. 1) и плотность тока — потенциал (рис. 2). Линией *2* представлена кривая, построенная по уравнению (7). Как видно из рисунка, обе кривые имеют одинаковый характер и хорошо совпадают на большом протяжении.

В заключение авторы считают своим долгом выразить глубокую благодарность О. А. Есину за ряд ценных советов.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило
2 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Drossbach, Zs. f. Electrochem., **40**, № 8, 505 (1934); **42**, № 2, 65 (1936). [2] E. Grünert, ibid., **48**, 393 (1942). [3] В. П. Машовец, М. Ф. Дограмаджи, Е. М. Флеринская, ЖПХ, **25**, № 9, 955 (1952). [5] С. В. Карпачев, С. И. Ремпель, Е. Ф. Иордан, ЖПХ, **22**, № 4, 422 (1949). [6] С. И. Ремпель, Л. П. Ходак, ЖПХ, **24**, № 9, 931 (1953). [6] О. А. Есин, П. В. Гельд, Физическая химия пирометаллургических процессов, 1950. [7] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий и др., Кинетика электродных процессов, 1952.